

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction).

189.006

(21) N° d'enregistrement national
(A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

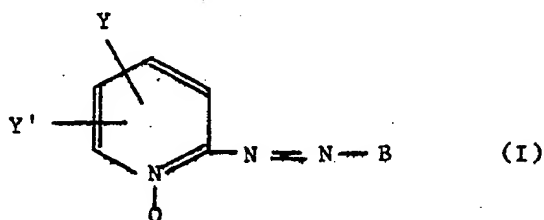
73.22158

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

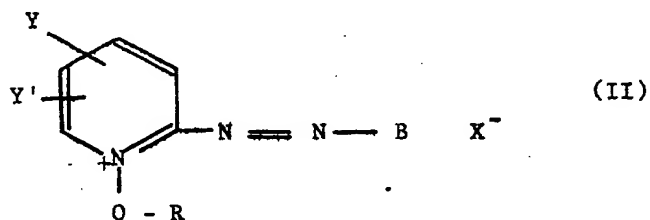
1^{re} PUBLICATION

- (22) Date de dépôt 18 juin 1973, à 16 h 24 mn.
- (41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — «Listes» n. 4 du 25-1-1974.
- (51) Classification internationale (Int. Cl.) A 61 k 7/12; C 07 d 31/40, 57/00, 99/02.
- (71) Déposant : Société anonyme dite : L'OREAL, résidant en France.
- (73) Titulaire : *Idem* (71)
- (74) Mandataire : Alain Casalonga, 8, avenue Percier, 75008 Paris.
- (54) Compositions tinctoriales pour cheveux humains et nouveaux composés entrant dans ces compositions.
- (72) Invention de : Gérard Lang.
- (33) (32) (31) Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée dans le Grand-Duché de Luxembourg le 19 juin 1972, n. 65.539/72 au nom de la demanderesse.*

La présente invention est relative à des compositions tinctoriales pour cheveux humains, caractérisées par le fait qu'elles renferment en solution un ou plusieurs composés de formule général :



10 ou un ou plusieurs dérivés O-alcoylés de ces composés, de formule générale :



20 formules dans lesquelles Y et Y' représentent chacun un atome d'hydrogène ou d'halogène, un reste alcoyle ou alcoxy inférieur ou un groupe nitro ou carboxyle,

R représente un reste alcoyle inférieur,

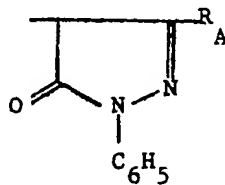
X⁻ représente un anion tel qu'un méthosulfate, iodure ou perchlorate,

25 B représente :

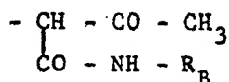
soit un reste phényle substitué, en position ortho et/ou para par rapport à l'atome d'azote du groupe diazoïque, par un reste hydroxyle et/ou un reste amino primaire, secondaire ou tertiaire, et pouvant comporter en

30 outre un ou plusieurs substituants choisis dans le groupe que constituent les restes alcoyle et alcoxy inférieurs, les atomes d'halogène, les groupes amino primaires, secondaires ou tertiaires et les restes acétamido, nitro et hydroxy, ce reste phényle pouvant par ailleurs être condensé avec un noyau benzénique ou hétérocyclique,

soit un reste de formule :



dans laquelle R_A désigne un reste méthyle ou éthyle, soit encore un reste de formule :



- 5 dans laquelle R_B désigne un reste alcoyle inférieur ou un reste phényle, étant entendu que par reste alcoyle ou alcoxy inférieur on entend un reste alcoyle ou alcoxy renfermant de 1 à 4 atomes de carbone,

Les formules I et II ci-dessus englobent un certain nombre de composés connus décrits comme convenant à la teinture des fibres synthétiques. Toutefois ces composés n'ont jusqu'à présent pas été décrits comme étant susceptibles de convenir à la teinture des cheveux humains.

Or la demanderesse a découvert que ces colorants présentent une excellente affinité pour les cheveux humains, sur lesquels ils permettent d'obtenir des nuances stables et lumineuses allant du jaune au bleu.

- 15 Les colorants de formules I et II présentent par rapport aux colorants diazoïques connus pour la teinture capillaire l'avantage d'être plus solubles dans l'eau et d'offrir une gamme de coloration particulièrement étendue, puisqu'allant du jaune au bleu,

Les compositions selon l'invention sont des solutions aqueuses ou hydroalcooliques que l'on prépare facilement par dissolution dans l'eau ou dans un mélange eau-alcool, d'un ou plusieurs composés de formule I ou II. Les alcools mis en oeuvre dans ces compositions le sont généralement dans la proportion de 5 à 70% en poids. Ces alcools sont de préférence l'éthanol ou l'isopropanol.

- 25 La concentration des composés de formule I dans les compositions tinctoriales selon l'invention peut varier dans de larges limites en raison de leur bonne affinité pour les cheveux. Cette concentration est généralement comprise entre 0,001 et 1% en poids.

Le pH des compositions selon l'invention est généralement compris entre 3 et 9,5. On l'ajuste à la valeur souhaitée par addition d'un acide tel que l'acide orthophosphorique ou l'acide acétique ou d'une base telle que la triéthanolamine ou l'ammoniaque.

- 35 Les compositions selon l'invention peuvent renfermer divers adjuvants habituellement utilisés en cosmétique, par exemple des agents mouillants, des agents dispersants, des agents gonflants, des agents de pénétration, des émulsifiants ou des parfums. Elles peuvent d'autre part être conditionnées en flacons aérosols.

Les compositions selon l'invention peuvent également renfermer d'autres colorants directs tels que des colorants azotiques ou anthraquinoniques, des colorants nitrés de la série benzénique, des indoanilines, des indophénols ou des indamines.

5 Les compositions selon l'invention peuvent être utilisées à des fins de teinture durable des cheveux : en ce cas elles sont appliquées sur les cheveux pendant un temps variant de 3 à 30 minutes, cette application étant suivie d'un rinçage et éventuellement d'un lavage et d'un séchage des cheveux,

10 Les compositions selon l'invention peuvent également être utilisées en lotions de rinçage destinées à conférer aux cheveux une légère coloration : elles sont alors appliquées sur les cheveux après lavage, et leur application n'est pas suivie d'un rinçage des cheveux.

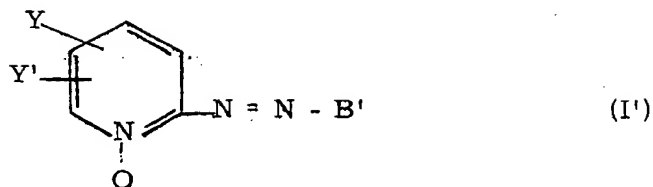
Les compositions selon l'invention peuvent enfin être mises en
15 oeuvre sous forme de lotions capillaires de mise en plis, destinées tout à la fois à conférer aux cheveux une légère coloration et à améliorer la tenue de la mise en plis : en ce cas elles se présentent sous forme de solutions hydroalcooliques renfermant au moins une résine cosmétique et leur application s'effectue sur les cheveux humides préalablement lavés
20 et rincés, qui sont ensuite enroulés et séchés.

Les résines cosmétiques entrant dans la composition de ces
lotions de mise en plis sont mises en oeuvre dans la proportion de 1 à
3% en poids et peuvent être en particulier la polyvinylpyrrolidone, les
copolymères acide crotonique-acétate de vinyle, vinylpyrrolidone-acétate
25 de vinyle ou anhydride maléique-éther butylvinyle.

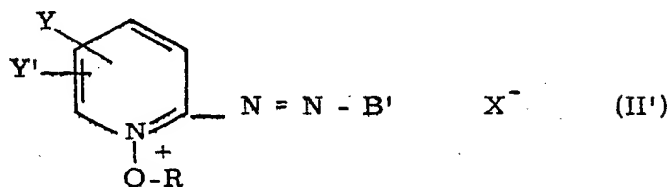
Les lotions de mise en plis selon l'invention renferment généralement de 20 à 70% en poids d'alcool de bas poids moléculaire qui est de préférence l'éthanol ou l'isopropanol.

Parmi les colorants de formules I et II ci-dessus définis se
30 trouve un certain nombre de composés nouveaux qui font aussi partie de l'invention.

En conséquence la présente invention a également pour objet le produit industriel nouveau que constituent les composés de formule générale :



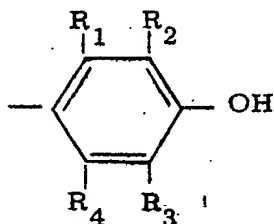
et leurs dérivés O-alcoylés de formule générale .



formules dans lesquelles

- 5 Y et Y' représentent chacun un atome d'hydrogène ou d'halogène, un reste alcoyle inférieur ou alcoxy inférieur ou un groupe nitro ou carboxyle, R représente un reste alcoyle inférieur, X⁻ représente un anion tel qu'un méthosulfate, iodure ou perchlorate, B' représente un reste de formule :

10



dans laquelle R₁, R₂ et R₃ représentent chacun un atome d'hydrogène ou un reste alcoyle inférieur,

R₄ représente un atome d'hydrogène, un reste alcoyle inférieur ou un

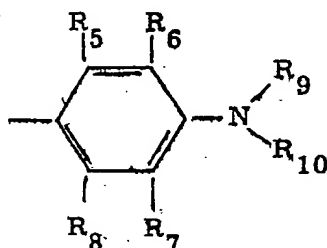
groupe $-N \begin{smallmatrix} /R' \\ \backslash R'' \end{smallmatrix}$ dans lequel R' est un atome d'hydrogène ou un reste alcoyle inférieur et R'' un atome d'hydrogène, un reste alcoyle inférieur éventuellement substitué par un reste amine ou amide ou un groupe

$-C \begin{smallmatrix} \parallel \\ X \end{smallmatrix} -R'''$ où X désigne un atome d'oxygène ou de soufre et R''' un reste

amine ou alcoyle inférieur, l'un au moins des radicaux R₁ à R₄ étant autre

qu'un atome d'hydrogène, ou bien R_4 et R_3 forment ensemble avec le cycle benzénique auquel ils sont attachés, un noyau naphtalénique éventuellement substitué et susceptible de renfermer un ou plusieurs hétéro-atomes; ou un reste de formule :

5



dans laquelle R_5 et R_7 représentent chacun un atome d'hydrogène ou un reste alcoyle inférieur,

R_6 représente un atome d'hydrogène, un reste alcoyle inférieur ou alcoxy inférieur, un atome d'hydrogène

10

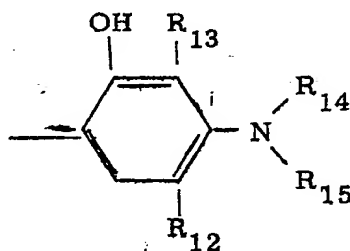
R_8 représente un groupe nitro ou un groupe $-N\begin{smallmatrix} R' \\ R'' \end{smallmatrix}$ dans lequel R' et R''

ont les significations indiquées ci-dessus, ou bien R_7 et R_8 forment, ensemble avec le cycle benzénique auquel ils sont attachés, un noyau naphtalénique éventuellement substitué et susceptible de renfermer un ou plusieurs hétéro-atomes,

15

R_9 représente un atome d'hydrogène ou un reste alcoyle inférieur éventuellement substitué,

R_{10} représente un atome d'hydrogène, un reste alcoyle inférieur ou un reste phényle éventuellement substitué; ou un reste de formule



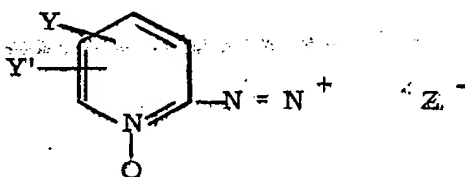
20

dans laquelle R_{12} et R_{13} représentent chacun un atome d'hydrogène ou un reste alcoyle inférieur,

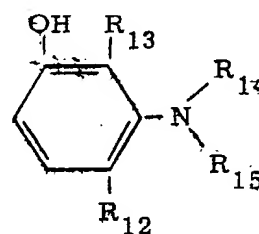
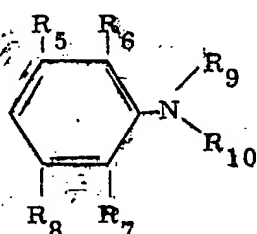
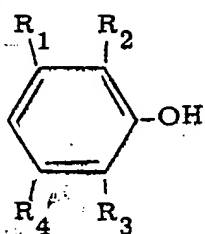
R_{14} et R_{15} représentent chacun un reste alcoyle inférieur éventuellement substitué, ou R_{14} et R_{13} , ensemble avec les atomes d'azote et de carbone

auxquels ils sont attachés, forment un hétérocycle, saturé ou non, susceptible de renfermer un autre hétéroatome, auquel cas R_{12} est un atome d'hydrogène et R_{15} un atome d'hydrogène ou un reste alcoyle inférieur; ou bien R_{15} et R_{12} , ensemble avec les atomes d'azote et de carbone auxquels ils sont attachés, forment un hétérocycle, saturé ou non, susceptible de renfermer un autre hétéroatome, auquel cas R_{13} est un atome d'hydrogène et R_{14} un atome d'hydrogène, un reste alcoyle inférieur ou un reste acyle.

Les nouveaux composés de formule I' s'obtiennent selon des modes opératoires connus par condensation d'un sel de diazonium de formule :



dans laquelle Y et Y' ont la signification précédemment indiquée et Z^- désigne un anion, avec un coupleur répondant à l'une des formules suivantes:



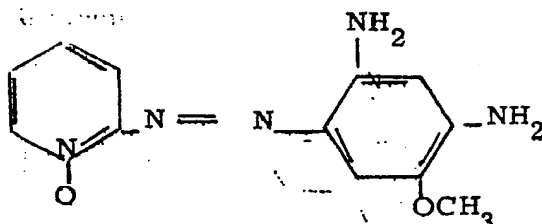
15 dans lesquelles les radicaux R_1 à R_{15} ont la signification précédemment indiquée.

Les nouveaux composés de formule II' s'obtiennent par action d'agents alcoylants RX sur les composés de formule I',

20 Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer des différents aspects de la présente invention, étant bien entendu qu'ils ne présentent aucun caractère limitatif. Les températures indiquées dans ces exemples s'entendent en degrés centigrades.

Exemple 1

Préparation du (diamino-2', 4' méthoxy-5' phényl) azo-2 pyridine N-oxyde, de formule :

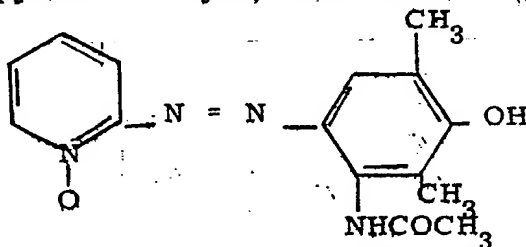


5 On ajoute lentement, en maintenant la température à 5°, une solution, refroidie à 0°, de 0,1 mole de chlorure de N-oxypyridyl-2 diazonium préparé selon Katrisky, J. C. S. 1957 p. 191, à une solution de 32,5 g de sulfate hydraté de diamino-2, 4 anisole (masse molaire moyenne = 325) et de 52 cm³ d'une solution aqueuse d'acétate de sodium à 40 % dans 200 cm³ d'eau.

10 On laisse revenir en l'espace d'une heure à la température ordinaire, puis on neutralise le mélange réactionnel avec du carbonate de sodium. On extrait le produit de réaction au chloroforme. Le résidu obtenu par évaporation à sec des extraits est cristallisé dans le minimum d'eau. On obtient un produit rouge-violet, de point de fusion 160.

Exemple 2

Préparation de l'acétamido-2' diméthyl-3', 5' hydroxy-4' phényl) azo-2 pyridine N-oxyde, de formule.



20 On ajoute lentement, sous agitation et en maintenant la température à 5°, une solution de 0,1 mole de sel de diazonium préparée selon l'exemple 1 à une solution de 18 g d'acétamido-3 diméthyl-2, 6 phénol dans 12 cm³ de soude à 10 %. On laisse revenir en l'espace d'une heure à la température ambiante puis on acidifie jusqu'à PH 4 par de l'acide acétique.

Par refroidissement le produit de réaction précipite. On lave à l'eau, sèche sur anhydride phosphorique et cristallise dans l'éthylglycol. Le produit se présente sous forme de cristaux bruns de point de fusion 200°.

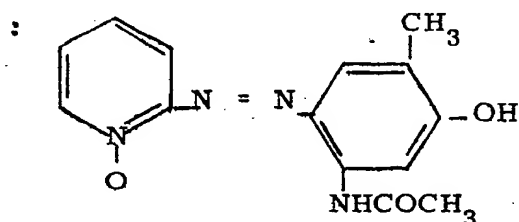
Analyse $C_{15}H_{16}N_4O_3 \cdot 0,5 H_2O$

Calculé C % 59,20 H % 5,50 N % 18,10

Trouvé 59,13 5,74 17,85

Exemple 3

Préparation de l'(acétamido-2' hydroxy-4' méthyl-5' phényl) azo-2 pyridine N-oxyde, de formule :



On ajoute lentement, sous agitation et en maintenant la température à + 5°, une solution de 0,1 mole de chlorure de N-oxypyridyl-2 diazonium préparé selon l'exemple 1 à une solution de 16,6 g d'hydroxy-3 méthyl-4 acétanilide dans 120 cm³ de soude à 10 %. On laisse revenir en l'espace d'une heure à la température ambiante puis on filtre le précipité formé. On lave ce précipité avec le minimum d'eau. On l'empâte dans de l'acide acétique puis on le lave à l'éther sulfurique. Le produit cristallisé obtenu fond à 265°C (déc.).

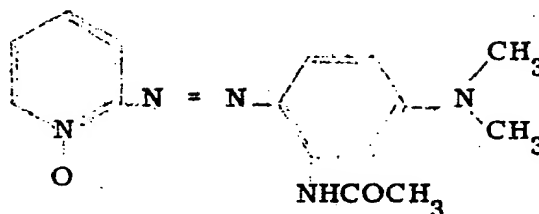
Analyse $C_{14}H_{14}N_4O_3$

Calculé C % 58,74 H % 4,89 N % 19,57

Trouvé 58,70 5,04 19,56

Exemple 4

Préparation de 1' (acétamido-2' diméthylamino-4' phényl) azo-2 pyridine N-oxyde, de formule :



- 5 On ajoute lentement et sous agitation, en maintenant la température à 5°, une solution de 0,1 mole de sel de diazonium préparée selon l'exemple 1 à une solution de 20 g de diméthylamino-3 acétanilide dans 15 cm³ d'acide acétique. On laisse réagir 30 minutes, on ajoute 100 cm³ d'une solution aqueuse d'acétate de sodium à 40 %. On poursuit l'agitation
- 10 pendant 15 minutes, puis on filtre et lave à l'eau. Après séchage et recristallisation dans de l'éthanol à 50 %, le produit fond à 187°.

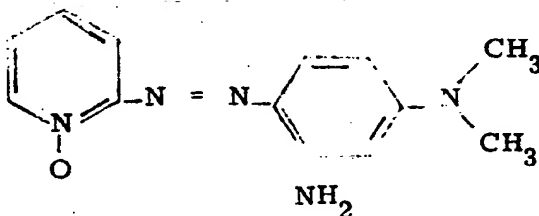
Analyse $C_{15}H_{17}N_5O_2$

Calculé	C %	60,20	H %	5,69	N %	23,41
Trouvé		60,05		5,79		23,26

15

Exemple 5

Préparation de 1' (amino-2' diméthylamino-4' phényl) azo-2 pyridine N-oxyde, de formule



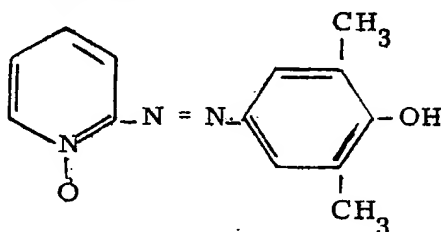
- 20 On ajoute sous agitation, en maintenant la température à 5°, une solution de 0,1 mole de sel de diazonium préparée selon l'exemple 1 à une solution de 13,6 g de N,N-diméthyl méta phénylène diamine dans 12 cm³ d'acide acétique. On laisse retenir en l'espace d'une heure à la

température ambiante puis on neutralise le mélange réactionnel avec du carbonate de sodium. On isole le produit de réaction par extraction au chloroforme et concentration des extraits sous pression réduite. Après lavage à l'éther sulfurique et séchage, le produit fond à 226°.

5

Exemple 6

Préparation du (diméthyl-3', 5' hydroxy-4'phényl) azo-2 pyridine N-oxyde, de formule



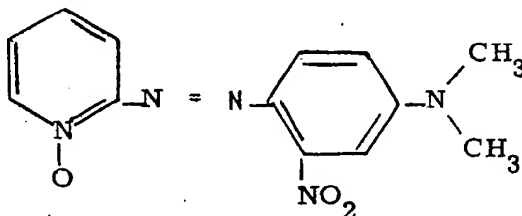
On ajoute lentement, en maintenant la température à 5°, une solution de 0,1 mole de sel de diazonium préparée selon l'exemple 1 à une solution de 12,2 g de diméthyl-2,6 phénol dans 120 cm³ de soude à 10 %. On laisse revenir en l'espace d'une heure à la température ambiante puis on neutralise le mélange réactionnel à l'aide d'acide acétique. On essore le précipité formé et on le reprend dans le minimum d'acétone. On ajoute ensuite de l'eau à la solution acétonique et on filtre le précipité obtenu. Après recristallisation dans du méthylcellosolve le produit fond à 179°.

15

Exemple 7

Préparation du (diméthylamino-4' nitro-2' phényl) azo-2 pyridine N-oxyde, de formule

20



On ajoute lentement, sous agitation et en maintenant la température à 5°, une solution de 0,1 mole de diazonium préparée comme indiqué dans l'exemple 1 à une solution de 17 g de nitro-3 N, N-diméthylaniline dans 50 cm³ d'acide chlorhydrique à 10 %. On laisse revenir en l'espace d'une heure à la température ambiante, puis on filtre le précipité formé, et on le lave à l'eau froide. Après séchage et recristallisation dans de l'éthanol le produit obtenu fond à 214°.

Analyse C₁₃ H₁₃ N₅ O₃

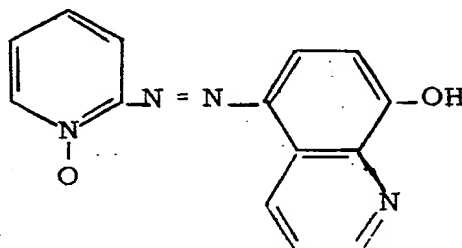
Calculé N % 24,40

10

Trouvé 24,13

Exemple 8

Préparation de l'hydroxy-8' quinoléine azo-5';2 pyridine N-oxyle, de formule :



15

On ajoute lentement, sous agitation et en maintenant la température à + 5°, une solution de 0,1 mole de chlorure de N-oxypyridyl-2 diazonium préparée selon l'exemple 1 à une solution de 14,5 g d'hydroxy-8 quinoléine dans 200 cm³ de méthanol et 40 cm³ de soude à 10 %. On laisse revenir en l'espace d'une heure à la température ambiante puis on filtre le précipité formé. Après avoir empâté plusieurs fois dans de l'ammoniaque dilué puis lavé à l'eau, on le lave deux fois avec 50 cm³ de méthanol aqueux à 50 % puis quatre fois avec 50 cm³ d'acétone. On sèche le produit brut et on le recristallise dans du méthylcellosolve. Le produit obtenu fond à 260° (déc.).

25

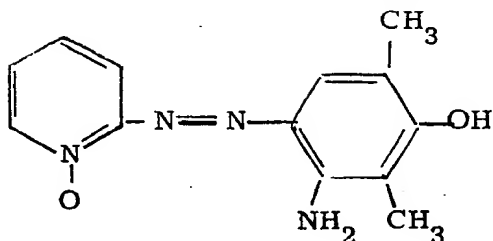
Analyse C₁₄ H₁₀ N₄ O₂

Calculé C%63,21 H% 3,76 N%21,06

Trouvé 63,01 4,02 21,16

Exemple 9

Préparation de 1' (amino-2' hydroxy-4' diméthyl-3', 5' phényl) azo-2 pyridine N-oxyde, de formule :



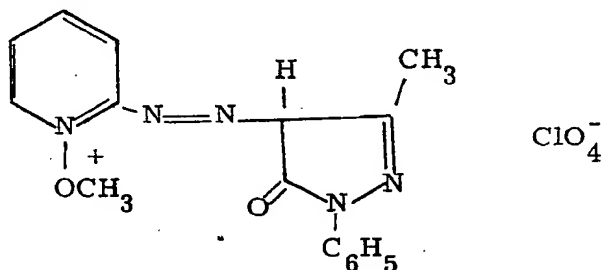
- 5 On ajoute lentement et en agitant une solution de 0,1 mole de sel de diazonium préparée selon l'exemple 1 à une solution maintenue à 5°, de 13,7 g d'amino-3 diméthyl-2,6 phénol dans 120 cm³ de soude à 10 %. On laisse revenir en l'espace d'une heure à la température ambiante puis on neutralise le mélange réactionnel à l'aide d'acide acétique.
- 10 On relargue le colorant formé par addition de chlorure de sodium jusqu'à saturation. Après filtration et recristallisation dans du méthanol le produit obtenu, qui est rouge foncé, fond à 220° (cristallisation avec une molécule de méthanol).

Analyse :

15	Calculé	N %	19,30
	Trouvé		19,35
			19,10

Exemple 10

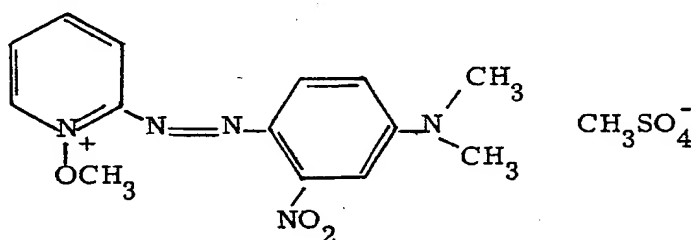
- 20 Préparation du perchlorate de (méthyl-3' phényl-1' pyrazolone-5') azo-4' : 2 méthoxy-1 pyridinium, de formule



- On chauffe vingt heures à 60° une solution de 2,95 g de méthyl-3 phényl-1' pyrazolone-5' azo-4':2 pyridine N-oxyde et de 6 cm³ de sulfate de diméthyle dans 75 cm³ de diméthylformamide. On reprend le mélange réactionnel par 200 cm³ d'éther sulfurique et on décante l'huile qui se sépare, que l'on dissout ensuite dans 20 cm³ d'eau. On précipite le produit par addition d'une solution de 5 g de perchlorate de sodium dans 20 cm³ d'eau, puis on le filtre et on le sèche sur anhydride phosphorique. On obtient un produit jaune fondant à 248° (déc.).

Exemple 11

- 10 Préparation du méthosulfate de (nitro-2' diméthylamino-4' phényl) azo-2 méthoxy-1 pyridinium, de formule .



- 15 On chauffe deux heures à 80° une suspension de 2,9 g du composé de l'exemple 7 dans une solution de 2,5 cm³ de sulfate de méthyle et de 60 cm³ de toluène. On refroidit, filtre le précipité et lave abondamment au toluène. Après recristallisation dans l'éthanol le produit fond à 180°.

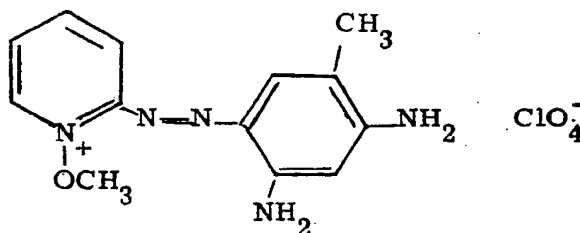
Analyse : C₁₅ H₁₉ N₅ O₇ S

Calculé C % 43,60 H % 4,60 N % 16,92

Trouvé 43,33 4,73 16,95

Exemple 12

Préparation du perchlorate de (diamino-2', 4' méthyl-5' phényl) azo-2 méthoxy-1 pyridinium, de formule :

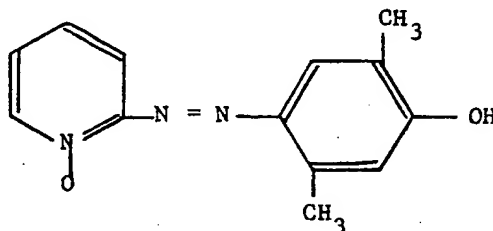


5 On ajoute 4 cm³ de sulfate de diméthyle à une suspension de 3,5 g de (diamino-2', 4' méthyl-5' phényl) azo-2 pyridine N-oxyde dans 30 cm³ d'o - dichloro benzène. On chauffe à 60° tout en suivant l'évolution de la réaction par chromatographie en couches minces. Lorsque la réaction est terminée on filtre et lave les cristaux obtenus, de couleur brune, à l'éther de pétrole. On dissout ensuite le produit brut dans de l'eau et on le reprecipite par une solution saturée de perchlorate de sodium. On lave le perchlorate obtenu à l'eau et on l'extrait du méthanol froid. Par concentration des extraits on obtient des cristaux bruns-rouges fondant à 175° (déc.).

15

EXEMPLE 13

Préparation du diméthyl-2',5' hydroxy-4' phényl) azo-2 pyridine N-oxyde, de formule



20

25

On ajoute lentement, en maintenant la température à 5° et en agitant, une solution de 0,1 mole de sel de diazonium préparée selon l'exemple 1 à une solution de 12,2 g de diméthyl-2,5 phénol dans 180 cm³ de soude à 10%. On laisse revenir en l'espace d'une heure à la température ordinaire puis on filtre le précipité brun formé.

30

On acidifie le filtrat à pH 4,4 à l'aide d'acide acétique. On

essore le précipité, on le lave à l'eau froide et on le sèche sur anhydride phosphorique. Après recristallisation dans un mélange éthanol-eau à 70:30 on recueille des cristaux rouges fondant à 250°.

Analyse $C_{13}H_{13}N_3O_2$

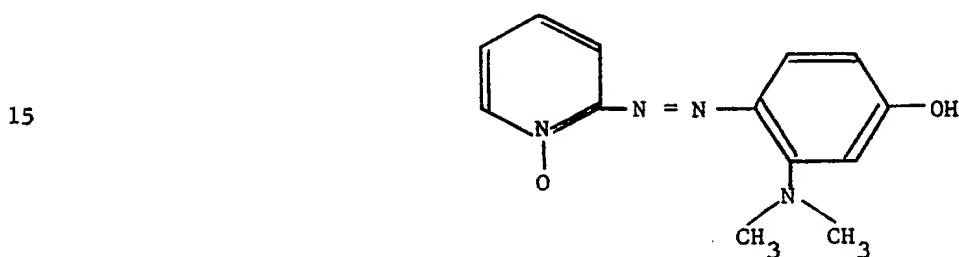
5 Calculé N% 17,25

Trouvé 17,40

17,33

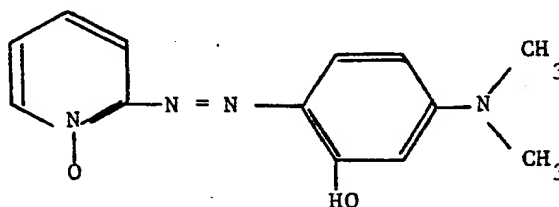
EXEMPLE 14

Préparation du (diméthylamino-2' hydroxy-4' phényl) azo-2 pyridine N-oxyde
10 et du (diméthylamino-4' hydroxy-2' phényl) azo-2 pyridine N-oxyde, de formules



et

20



25

On ajoute lentement, en maintenant la température à 5°, une solution de 0,1 mole de sel de diazonium préparé selon l'exemple 1 à une solution de 13,7 g d'hydroxy-3 N,N-diméthylaniline dans 12 cm³ d'acide acétique. On laisse revenir en une heure à la température ambiante, puis on neutralise le mélange réactionnel à l'aide de bicarbonate de sodium et on filtre les sels minéraux formés. On soumet le filtrat à une extraction au chloroforme. Par concentration des extraits on obtient un résidu brun-violet que l'on purifie par recristallisation dans le méthanol. Le produit, qui recristallise avec 1/2 mole de méthanol, fond à 201° (cristaux orangés).

35 Analyse :

Calculé C% 59,2

H% 5,85

N% 20,5

Trouvé 58,94

5,45

20,83

57,95

5,81

20,39

40 Par concentration des solutions méthanoliques et recristallisation dans le méthanol on obtient par ailleurs un produit rouge qui est le

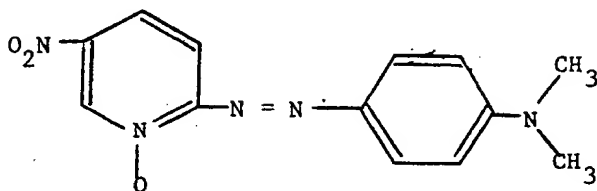
(diméthylamino-4' hydroxy-2' phényl) azo-2 pyridine N-oxyde. Ce produit fond à 170°.

Analyse :

	Calculé	C%	59,20	H%	5,85	N%	20,5
5	Trouvé		59,93		5,74		20,53
			59,37		5,50		20,85

EXEMPLE 15

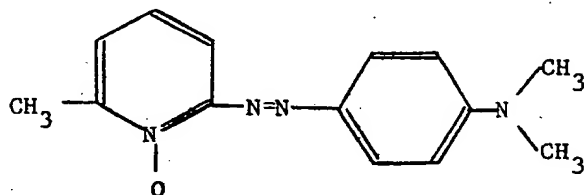
Préparation du(diméthylamino-4' phényl) azo-2 nitro-5 pyridine N-oxyde, de formule



On dissout 3,1 g d' amino-2 nitro-5 pyridine N-oxyde dans 50 ml d'acide orthophosphorique à 85% en chauffant légèrement. On refroidit à -10° et on ajoute 1,52 g de nitrite de sodium en 30 minutes, puis on laisse le mélange réact~~ionnel~~ sous agitation à -10° pendant 1 heure 1/2. On ajoute ensuite lentement, en maintenant la température à -10°, la solution de sel de diazonium ainsi obtenue à une solution de 2,42 g (0,02 mole) de N,N-diméthylaniline dans 70 ml d'alcool éthylique. On laisse réagir 3 heures à -10° puis on ajoute 63 g d'acétate de sodium et 100 ml d'eau. On agite pendant 10 minutes, puis on filtre. On purifie le produit par recristallisation dans le méthanol. Il fond à 210°.

EXEMPLE 16

Préparation du(diméthylamino-4' phényl) azo-2 méthyl-6 pyridine N-oxyde, de formule

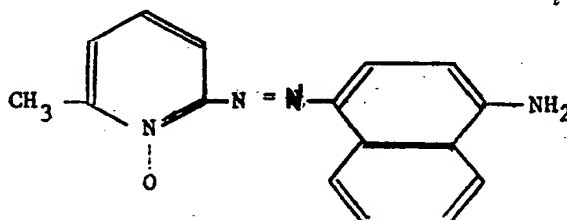


On prépare l' amino-2 méthyl-6 pyridine N-oxyde selon la méthode décrite par Adams dans le Journal of American Chemical Society, 76 (1954) 2785. A une solution de 0,033 mole de ce composé dans 30 ml d'acide chlorhydrique 5N on ajoute à une température de 0° à 5° 5 ml de nitrite de sodium 7,5N. On laisse réagir 30 minutes et on détruit l'excès de nitrite par addition d'acide sulfamique. On ajoute lentement, en maintenant la température à

5°, la solution de sel de diazonium ainsi obtenue à une solution de 4 g de N,N-diméthylaniline dans 6 ml d'acide acétique. On laisse revenir à la température ambiante et on neutralise le mélange réactionnel à l'aide de bicarbonate de sodium. On filtre le précipité, on le lave à l'eau, puis on le purifie par recristallisation dans un mélange éthanol-eau 15/85. Le produit fond à 170°.

EXEMPLE 17

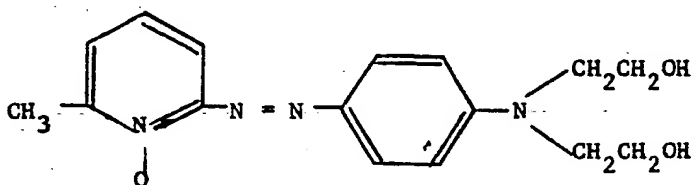
Préparation de 1'(amino-4' naphthalène) azo-1':2 méthyl-6 pyridine N-oxyde, de formule



On ajoute lentement, en maintenant la température à 5°, une solution de 0,033 mole du sel de diazonium préparé selon l'exemple 16 à une solution de 4,7 g d'α-naphtylamine dans 20 ml d'acide acétique. On laisse revenir en une heure à la température ambiante puis on ajoute 40 g d'acétate de sodium dans 50 ml d'eau. On filtre le précipité obtenu et on le lave à l'eau. On purifie le produit par chauffage dans l'acétone puis lavage à l'éther. Il fond à 195°.

EXEMPLE 18

Préparation du /di-(β-hydroxyéthyl)amino-4' phényl/-azo-2 méthyl-6 pyridine N-oxyde, de formule



On ajoute lentement, en maintenant la température à 5°, une solution de 0,033 mole du sel de diazonium préparé selon l'exemple 16 à une solution de 6 g de N,N-di-(β-hydroxyéthyl)aniline dans 10 ml d'acide acétique. On laisse revenir à la température ambiante puis on neutralise le mélange réactionnel par addition de bicarbonate de sodium. On essore le précipité, on le lave à l'eau et on le sèche sur anhydride phosphorique. Après recristallisation dans l'acide chlorhydrique 0,1N le produit fond à 204°.

Analyse : $C_{16}H_{20}O_3N_4$

Calculé C% 60,77

H% 6,33

N% 17,71

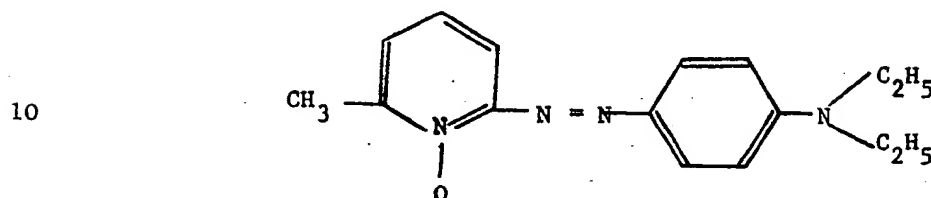
Trouvé 60,53

6,34

17,51

EXEMPLE 19

5 Préparation du(diéthylamino-4' phényl) azo-2 méthyl-6 pyridine N-oxyde, de formule



On ajoute, lentement, en maintenant la température à 5°, une solution de 0,033 mole du sel de diazonium préparé selon l'exemple 16 à une solution de 4,9 g de N,N-diéthylaniline dans 6 ml d'acide acétique. On laisse revenir à la température ambiante puis on neutralise le mélange réactionnel par addition de bicarbonate de sodium. On filtre le précipité obtenu et on le sèche sous vide. Après recristallisation dans l'isopropanol le produit fond à 160°.

20 Analyse :

Calculé C% 67,60

H% 7,04

N% 19,70

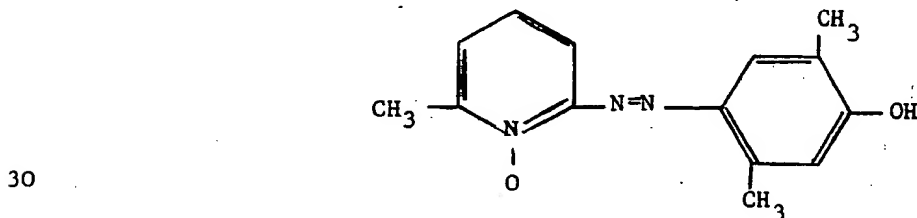
Trouvé 67,82

7,23

19,63

EXEMPLE 20

25 Préparation du(diméthyl-2',5' hydroxy-4' phényl) azo-2 méthyl-6 pyridine N-oxyde, de formule



On ajoute lentement, en maintenant la température à 5°, une solution de 0,03 mole du sel de diazonium préparé selon l'exemple 16 à une solution de 4,05 g de diméthyl-2,5 phénol dans 90 ml de soude à 10%. On laisse revenir en une heure à la température ambiante puis on filtre le précipité formé. On acidifie le filtrat par addition d'acide acétique. On essore le précipité obtenu, on le lave à l'eau et on le sèche. On purifie le colorant par dissolution dans le méthanol, d'où on le reprécipite par addition d'eau. Le produit, qui fond à 222°, recristallise avec 1/2 mole de méthanol.

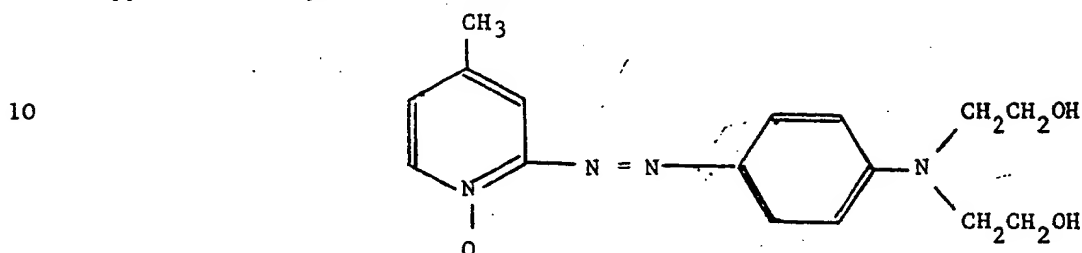
Analyse : $C_{14}H_{15}O_2N_3$, $1/2 CH_3OH$

Calculé	C%	63,70	H%	5,85	N%	15,40
		63,51		5,72		15,56

5

EXEMPLE 21

Préparation du /di-(β -hydroxyéthyl) amino-4' phényl-7-azo-2 méthyl-4 pyridine N-oxyde, de formule



15 1) Préparation de l'acétamido-2 méthyl-4 pyridine.

On dissout 5,4 g (0,051 mole) d'acétamido-2 méthyl-4 pyridine dans 9,5 ml d'anhydride acétique. On chauffe une heure à reflux, verse dans l'eau et neutralise par du bicarbonate de sodium. On précipite le produit par dissolution dans du benzène et reprécipitation par l'éther de pétrole. Il fond à 99°.

20

Poids moléculaire trouvé par dosage potentiométrique par $HClO_4$ $N/10 = 150$ (Poids moléculaire théorique = 150).

2) Préparation de l'acétamido-2 méthyl-4 pyridine N-oxyde.

On dissout 4,3 g d'acétamido-2 méthyl-4 pyridine dans 8,6 ml d'acide peracétique à 20%. On chauffe 7 heures à 60° - 70° puis on concentre à sec. Le résidu huileux est recristallisé dans le benzène. On obtient un produit fondant à 135°.

25

Analyse : Calculé	C%	57,8	H%	6,02	N%	16,86
Trouvé		57,95		6,37		17,10

30

3) On chauffe à reflux pendant 1 heure 4,15 g (0,025 mole) d'acétamido-2 méthyl-4 pyridine N-oxyde avec 25 ml d'acide chlorhydrique 5N. On refroidit la solution à 5° et on ajoute lentement 5 ml de nitrite de sodium 7,5 N. On laisse réagir 30 minutes et on détruit l'excès d'acide nitreux par addition d'acide sulfamique.

35

On ajoute lentement, en maintenant la température à 5°, la solution de sel de diazonium ainsi obtenue à une solution de 4,52 g de N,N-di-(β -hydroxyéthyl) aniline dans 7,5 ml d'acide acétique. On laisse revenir à la température ambiante puis on neutralise le mélange réactionnel au bicarbonate de sodium. On lave le précipité à l'eau puis on le sèche.

40

On purifie le produit par dissolution dans le méthanol et repréci-

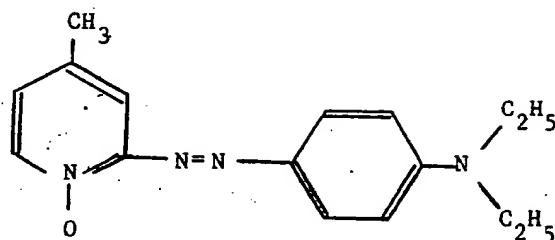
pitiation par l'eau. Il fond à 218°.

Analyse :

Calculé : C%	60,77	H%	6,33	N%	17,71
Trouvé :	60,88		6,35		17,5

EXEMPLE 22

Préparation du(diéthylamino-4' phényl) azo-2 méthyl-4 pyridine N-oxyde, de formule

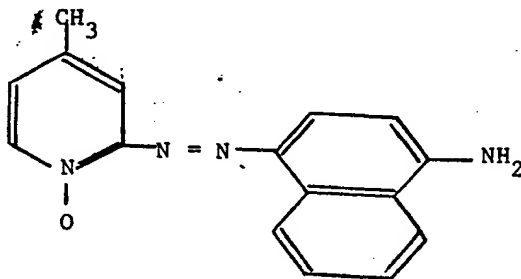


On ajoute lentement, en maintenant la température à 5°, une solution de 0,025 mole du sel de diazonium préparé selon l'exemple 21 à une solution de 3,72 g de N,N-diéthylaniline dans 5 ml d'acide acétique. On laisse revenir à la température ambiante, puis on neutralise le filtrat au bicarbonate de sodium. Il apparaît alors une huile que l'on extrait au chloroforme. Par concentration de l'extrait on obtient un résidu brun. Après recristallisation dans un mélange méthanol-eau 30/70, suivie de lavage à l'éther et à l'acétone, le produit fond à 175°.

Poids moléculaire trouvé par dosage potentiométrique dans HClO_4 N/10 : 286,5 (Poids moléculaire théorique : 284).

EXEMPLE 23

Préparation de l'(amino-4' naphtalène) azo-1:2 méthyl-4 pyridine N-oxyde, de formule

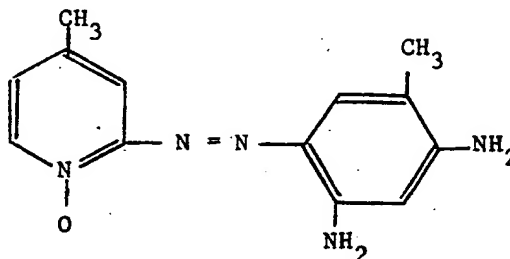


On ajoute lentement, en maintenant la température à 5°, une solution de 0,025 mole du sel de diazonium préparé selon l'exemple 21 à une solution de 3,58 g d' α -naphtylamine dans 15 ml d'acide acétique. On laisse revenir à la température ambiante puis on introduit 40 g d'acétate de sodium dissous dans 50 ml d'eau. On filtre le précipité obtenu, on le lave à l'eau puis avec le minimum d'acétone et enfin à l'éther, et on le sèche sur anhydride phosphorique. Il fond à 197°.

Poids moléculaire trouvé par dosage potentiométrique par HClO_4 N/10 : 279
(Poids moléculaire théorique : 278)

EXEMPLE 24

Préparation du (diamino-2',4' méthyl-5' phényl) azo-2 méthyl-4 pyridine
N-oxyde, de formule

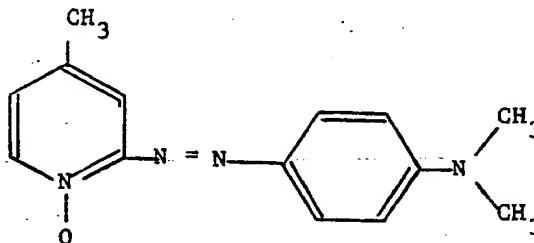


On ajoute lentement, en maintenant la température à 5°, une solution de 0,025 mole du sel de diazonium préparé selon l'exemple 21 à une solution de 3,04 g de diamino-1,3 méthyl-4 benzène dans 6,5 ml d'acide acétique. On laisse revenir en une heure à la température ambiante, puis on filtre le précipité obtenu. Le produit est purifié par lavage à la méthyl-éthylcétone et recristallisation dans la pyridine. Il recristallise avec 0,4 mole de pyridine. Point de fusion 193°.

Analyse : $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O N}_5$, 0,4 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$
Calculé : C% 62,10 H% 5,89 N% 26,10
Trouvé 61,96 5,71 25,80
61,81 5,60 25,88

EXEMPLE 25

Préparation du (diméthylamino-4' phényl) azo-2 méthyl-4 pyridine N-oxyde, de formule



On ajoute lentement, en maintenant la température à 5°, une solution de 0,0287 mole du sel de diazonium préparé selon l'exemple 21, à une solution de 0,0287 mole de N,N-diméthylaniline dans 5 ml d'acide acétique. On laisse revenir à la température ambiante puis on neutralise le mélange réactionnel au bicarbonate de sodium. On filtre le précipité formé et on purifie le produit par recristallisation dans un mélange méthanol-eau 50/50. Il fond à 198°.

Analyse : $C_{14}H_{16}O N_4$

Calculé

N% 21,9

Trouvé

22,01

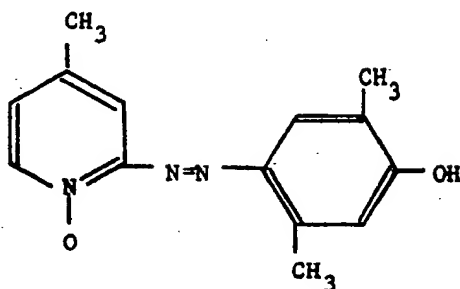
22,05

5

EXEMPLE 26

Préparation du (diméthyl-2',5' hydroxy-4' phényl) azo-2 méthyl-4 pyridine N-oxyde, de formule

10



15

On ajoute lentement, en maintenant la température à 5°, une solution de 0,025 mole du sel de diazonium préparé selon l'exemple 21, à une solution de 3,04 g de diméthyl-2,5 phénol dans 80 ml de soude à 10%. On laisse revenir en une heure à la température ambiante puis on filtre le précipité formé. On acidifie le filtrat par addition d'acide acétique, puis on lave le précipité à l'eau et on le sèche. Le produit est purifié par recristallisation dans un mélange méthanol-eau 50/50. Il cristallise avec une demi mole de méthanol. Point de fusion 200°.

20

Analyse : $C_{14}H_{15}O_3N_3$, 0,5 CH_3OH

25

Calculé C% 63,70

H% 5,85

N% 15,40

Trouvé 63,36

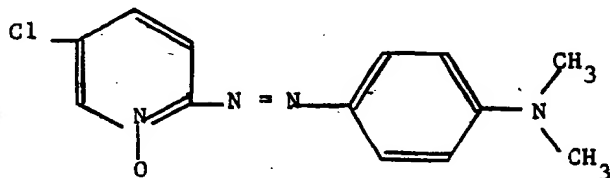
6,00

15,30

EXEMPLE 27

Préparation du (diméthylamino-4' phényl) azo-2 chloro-5 pyridine N-oxyde, de formule

30



35

1) Préparation de l'acétamido-2 chloro-5 pyridine.

On chauffe au bain-marie pendant une heure 12,85 g (0,1 mole) d'amino-2 chloro-5 pyridine dans 20 ml de benzène avec 10 ml d'anhydride acétique. On laisse refroidir puis on filtre le précipité et on le sèche. Il fond à 171-172°.

40

Poids moléculaire trouvé par dosage potentiométrique dans $HClO_4$ N/10: 173,5.

(Poids moléculaire théorique : 170,5)

2) Préparation de 1'acétamido-2 chloro-5 pyridine N-oxyde.

On chauffe 6 g d'acétamido-2 chloro-5 pyridine avec 8 ml d'acide peracétique à 30% pendant 7 heures à 60° - 70°. On évapore à sec et on

3) Préparation de 1'amido-2 chloro-5 pyridine N-oxyde.

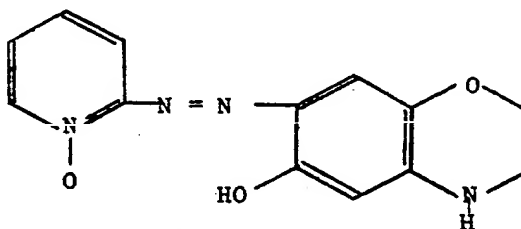
On chauffe à reflux pendant une heure 2 g d'acétamido-2 chloro-5 pyridine N-oxyde et 9 ml d'acide chlorhydrique 5N. On refroidit et on neutralise le mélange réactionnel à l'aide de bicarbonate de sodium.

4) On dissout 2,8 g (0,02 mole) d'amino-2 chloro-5 pyridine N-oxyde dans 14 ml d'acide chlorhydrique 5N et 10 ml d'eau. On ajoute lentement, en maintenant la température à 5°, 3 ml de nitrite de sodium 7,5N. On laisse réagir 30 minutes puis on détruit l'excès de nitrite par addition d'acide sulfamique.

On ajoute lentement la solution ainsi obtenue à une solution de 0,02 mole de N,N-diméthylaniline dans 5 ml d'acide acétique. On laisse revenir à la température ambiante. Le précipité est filtré, lavé à l'eau et à l'éther sulfurique. Le produit obtenu fond à 172°.

EXEMPLE 28

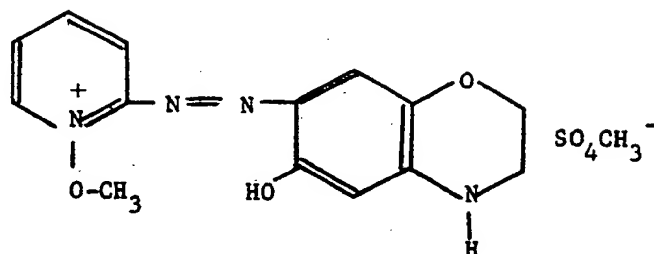
Préparation de 1'(hydroxy-6' benzomorpholine) azo-7':2 pyridine N-oxyde, de formule



On ajoute, en agitant et en maintenant la température à 5°, une solution de 0,1 mole de sel de diazonium préparé selon l'exemple 1 à une solution de 15,1 g d'hydroxy-6 benzomorpholine dans 15 cm³ d'acide acétique. On laisse le mélange réactionnel revenir en une heure à la température ambiante puis on ajoute 100 cm³ d'une solution aqueuse d'acétate de sodium à 40%. Le précipité formé est essoré, lavé au méthanol et séché. Le produit, après recristallisation dans le méthanol, fond à 210°.

EXEMPLE 29

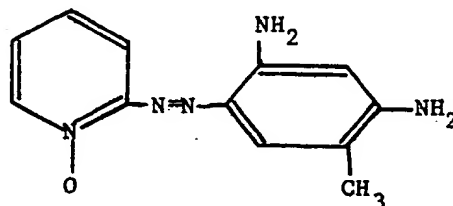
Préparation du méthosulfate d'(hydroxy-6' benzomorpholine) azo-7'-2 méthoxy-1 pyridinium, de formule



On chauffe pendant 8 heures à 50° un mélange de 1 g du composé de l'exemple 28, 2 cc de sulfate de méthyle et 25 cc de diméthylformamide anhydre. On rajoute ensuite 2 cc de sulfate de méthyle et on continue le chauffage pendant 12 heures. On filtre et précipite le produit de réaction par addition d'un mélange étahnol-éther sulfurique. Après filtration, lavage à l'éther sulfurique et séchage, le produit fond à 222°.

EXEMPLE 30

Préparation du (diamino-2',4' méthyl-5' phényl) azo-2 pyridine N-oxyde, de formule



On ajoute lentement, en agitant et en maintenant la température à + 10°, une solution de 0,1 mole de sel de diazonium préparé selon l'exemple 1 à une solution de 13,1 g de m-toluyldiamine dans 25 cc d'acide acétique. On laisse revenir à la température ambiante puis on filtre le précipité formé. On lave à l'acétone et sèche sur anhydride phosphorique. Après purification par traitement à la pyridine à ébullition, le produit fond à 245-250°.

EXEMPLE 31

On prépare la lotion de mise en plis suivante :

- Copolymère vinylpyrrolidone-acétate de vinyle 2 g
(vinylpyrrolidone 70% , acétate de vinyle 30%,
poids moléculaire 35.000 à 45.000)
- Alcool éthylique 50 cc
- Triéthanolamine q.s.p. pH 7

- (Méthyl-3' phényl-1' pyrazolone-5') azo-4':2 pyridine N-oxyde..... 0,0075 g
 - Eau q.s.p..... 100 cc

Appliquée sur des cheveux décolorés, cette lotion de mise en plis confère à la chevelure une nuance blond clair doré particulièrement esthétique.

EXEMPLE 32

On prépare la lotion de mise en plis suivante :

- Copolymère vinylpyrrolidone-acétate de vinyle 2,5 g
 - Alcool éthylique 50 cc
 10 - Triéthanolamine q.s.p. pH 8,5
 - Méthosulfate d'(hydroxy-2' naphtalène) azo-1':2 méthoxy-1 pyridinium 0,040 g
 - Eau q.s.p..... 100 cc

Appliquée sur des cheveux naturels blonds, cette lotion de mise en plis confère à la chevelure une nuance blond nacré particulièrement lumineuse et esthétique.

EXEMPLE 33

On prépare la composition suivante :

- Copolymère acétate de vinyle-acide crotonique 2 g
 20 (acétate de vinyle 90%, acide crotonique 10%
 poids moléculaire 45.000 à 50.000)
 - Alcool éthylique 50 cc
 - Benzylidèncamphre 0,2 g
 - Triéthanolamine q.s.p. pH 8
 25 - Diméthylamino-4' phénylazo-2 pyridine N-oxyde 0,020 g
 - (Méthyl-3' phényl-1' pyrazolone-5') azo-4':2 pyridine N-oxyde ... 0,010 g
 - Méthosulfate d'(hydroxy-2' naphtalène) azo-1':2 méthoxy-1 pyridinium 0,030 g
 - Eau q.s.p..... 100 cc

30 Appliquée en lotion de mise en plis sur des cheveux teints en acajou clair cette composition confère à la chevelure un reflet acajou cuivré très esthétique et particulièrement lumineux.

EXEMPLE 34

On prépare la composition suivante :

- 35 - Copolymère acétate de vinyle-acide crotonique 2 g
 - Alcool éthylique 50 cc
 - Benzylidèncamphre 0,2 g
 - Diméthylamino-4' phénylazo-2 pyridine N-oxyde 0,025 g
 - Triéthanolamine q.s.p. pH 7,5
 40 - Eau q.s.p..... 100 cc

Appliquée en lotion de mise en plis sur des cheveux teints en châtain cette composition confère à la chevelure une nuance châtain cuivré très lumineuse.

EXEMPLE 35

5 On prépare la composition suivante :

- Copolymère vinylpyrrolidone-acétate de vinyle 0,50 g
- Hydroxyéthylcellulose vendue sous la dénomination "Natrosol 250 L"
par la société Hercules Powder 0,5 g
- Colorant de l'exemple 11 0,015 g
- 10 - Acide citrique q.s.p. pH 5
- Eau q.s.p. 100 cc

Appliquée en lotion de rinçage sur des cheveux naturels châtain cette composition confère à la chevelure un reflet cendré particulièrement esthétique et lumineux.

EXEMPLE 36

15 On prépare la composition suivante :

- Hydroxyéthylcellulose vendue sous la dénomination "Natrosol 250 L"
par la société Hercules Powder 0,7 g
- Colorant de l'exemple 29 0,090 g
- 20 - Colorant de l'exemple 10 0,010 g
- Acide citrique q.s.p. pH 6
- Eau q.s.p. 100 cc

Appliquée en lotion de rinçage sur des cheveux blonds, cette composition confère à la chevelure une nuance blond irisé particulièrement esthétique.

EXEMPLE 37

25 On prépare la composition suivante :

- Polyvinylpyrrolidone 0,5 g
- Colorant de l'exemple 12 0,030 g
- Méthosulfate de (diéthylamino-4' phényl) azo-2 méthoxy-1
pyridinium 0,020 g
- 30 - Colorant de l'exemple 10 0,005 g
- Acide citrique q.s.p. pH 3
- Eau q.s.p. 100 cc

35 Appliquée pendant 20 minutes sur des cheveux châtain foncé, cette composition confère à la chevelure, après rinçage, une nuance violacée particulièrement lumineuse et esthétique.

EXEMPLE 38

On prépare la composition suivante :

- Hydroxyéthylcellulose vendue sous la dénomination "Natrosol 250 L"
par la société Hercules Powder 0,8 g

- Ethyl cellosolve 10 cc
- Colorant de l'exemple 2 0,1 g
- Acide citrique q.s.p. pH 4
- Eau q.s.p. 100 cc

5 Appliquée pendant 10 minutes sur des cheveux fortement et fraîchement décolorés, cette composition confère à la chevelure, après rinçage, une nuance blond clair doré particulièrement esthétique.

EXEMPLE 39

On prépare la composition suivante :

- 10 - Copolymère acide crotonique - acétate de vinyle 2,0 g
- Alcool éthylique q.s.p. 50°
- (Méthyl-3' phényl-1' pyrazolone-5') azo-4':2 pyridine N-oxyde ... 0,010 g
- Méthosulfate d'(hydroxy-2' naphthalène) azo-1':2 méthoxy-1 pyridinium 0,020 g
- 15 - Triéthanolamine q.s.p. pH 7
- Eau q.s.p. 100 cc

Appliquée en lotion de mise en plis sur des cheveux teints en blond doré, cette composition confère à la chevelure des reflets dorés nacrés particulièrement esthétiques.

EXEMPLE 40

On prépare la composition suivante :

- Hydroxyéthylcellulose vendue sous la dénomination "Natrosol 250 L" par la firme Hercules Powder 2 g
- Colorant de l'exemple 29 0,080 g
- 25 - Colorant de l'exemple 10 0,010 g
- Acide citrique q.s.p... pH 3
- Eau q.s.p. 100 cc

Appliquée pendant 10 minutes sur des cheveux teints en blond très clair, cette composition confère à la chevelure, après rinçage, une nuance blond clair nacré.

EXEMPLE 41

On prépare la composition suivante :

- Hydroxyéthylcellulose vendue sous la dénomination "Natrosol 250 L" par la société Hercules Powder 0,5 g
- 35 - Polyvinylpyrrolidone 0,3 g
- Colorant de l'exemple 30 0,030 g
- Triéthanolamine q.s.p. pH 7
- Eau q.s.p. 100 cc

Appliquée en lotion de rinçage sur des cheveux teints en châtain, cette composition confère à la chevelure une nuance châtain acajou très

lumineuse,

EXEMPLE 42

On prépare la composition suivante :

- Colorant de l'exemple 12 0,030 g
- 5 - Méthosulfate de (diéthylamino-4' phényl) azo-2 méthoxy-1
pyridinium 0,020 g
- Colorant de l'exemple 10 0,005 g
- Triéthanolamine q.s.p. pH 8,5
- Eau q.s.p. 100 cc

10 Appliquée en lotion de rinçage sur des cheveux noirs cette composition confère à la chevelure des reflets violette particulièrement esthétiques. La tenue au shampooing de ce reflet est excellente.

EXEMPLE 43

On prépare la composition suivante :

- 15 - Copolymère vinylpyrrolidone-acétate de vinyle 2,0 g
- Polyvinylpyrrolidone 0,5 g
- Méthosulfate de (diméthylamino-4' phényl) azo-2 méthoxy-1
pyridinium 0,036 g
- Alcool éthylique 50 cc
- 20 - Triéthanolamine q.s.p. pH 8
- Eau q.s.p. 100 cc

Appliquée en lotion de mise en plis sur des cheveux châtain, cette composition confère à la chevelure des reflets cendrés très esthétiques.

EXEMPLE 44

On prépare la composition suivante :

- 25 - Colorant de l'exemple 29 0,035 g
- Eau q.s.p. 100 cc

Appliquée en lotion de rinçage sur des cheveux blonds, cette composition, qui présente un pH de 7, confère à la chevelure des reflets nacrés très esthétiques.

EXEMPLE 45

On prépare la composition suivante :

- Colorant de l'exemple 5 0,1 g
- Ethylcellosolve 10 cc
- 35 - Triéthanolamine q.s.p. pH 8,5
- Eau q.s.p. 100 cc

Appliquée pendant 20 minutes sur des cheveux châtain clair, cette composition confère à la chevelure, après rinçage, une nuance châtain clair cuivré.

EXEMPLE 46

On prépare la composition suivante :

- (Diéthylamino-4' phényl) azo-2 pyridine N-oxyde 0,030 g
- Acide citrique q.s.p. pH 3
- 5 - Eau q.s.p. 100 cc

Appliquée en lotion de rinçage sur des cheveux blond foncé, cette composition confère à la chevelure une nuance blond foncé nacré rosé.

EXEMPLE 47

On prépare la composition suivante :

- 10 - Colorant de l'exemple 6 0,1 g
- Ethylcellosolve 10 cc
- Triéthanolamine q.s.p. pH 9
- Eau q.s.p. 100 cc

Appliquée en lotion de rinçage sur des cheveux blonds, cette composition confère à la chevelure une nuance blond nacré particulièrement esthétique.

EXEMPLE 48

On prépare la composition suivante :

- Colorant de l'exemple 1 0,026 g
- Triéthanolamine q.s.p. pH 8,5
- 20 - Eau q.s.p. 100 cc

Appliquée en lotion de rinçage sur des cheveux naturels blonds, cette composition leur confère une nuance blond nacré.

EXEMPLE 49

On prépare la composition suivante :

- 25 - Méthosulfate de (diéthylamino-4' phényl) azo-2 méthoxy-1 pyridinium 0,050 g
- Alcool éthylique 50 cc
- Eau oxygénée à 200 volumes 5 cc
- Acide orthophosphorique q.s.p. pH 3
- Eau q.s.p. 100 cc

30 Appliquée en lotion de rinçage sur des cheveux naturels châtain clair, cette composition éclaircit la chevelure tout en lui apportant un reflet cendré très lumineux.

EXEMPLE 50

On prépare la composition suivante :

- 35 - Colorant de l'exemple 29 0,030 g
- Méthosulfate de (diéthylamino-4' phényl) azo-2 méthoxy-1 pyridinium 0,020 g
- Colorant de l'exemple 7 0,025 g
- Alcool éthylique 50 cc
- 40 - Eau oxygénée à 200 volumes 5 cc

- Acide orthophosphorique q.s.p. pH 3
- Copolymère acide crotonique-acétate de vinyle 2,0 g
- Eau q.s.p. 100 cc

Appliquée en lotion de mise en plis sur des cheveux naturels blond foncé, cette composition confère à la chevelure une nuance blond nacré particulièrement esthétique.

EXEMPLE 51

On prépare la composition suivante :

- Copolymère vinylpyrrolidone-acétate de vinyle 2,0 g
- Colorant de l'exemple 29 0,035 g
- 10 - Alcool éthylique 50 cc
- Eau oxygénée à 200 volumes 5 cc
- Acide orthophosphorique q.s.p. pH 3
- Eau q.s.p. 100 cc

Appliquée en lotion de mise en plis sur des cheveux blond clair, cette composition éclaircit les cheveux en leur conférant en outre un reflet doré nacré.

EXEMPLE 52

On prépare la composition suivante :

- Colorant de l'exemple 29 0,035 g
- 20 - Méthosulfate de (diméthylamino-4' phényl) azo-2 méthoxy-1 pyridinium 0,018 g
- Eau oxygénée à 200 volumes 5 cc
- Alcool éthylique 50 cc
- Acide orthophosphorique q.s.p. pH 3
- Eau q.s.p. 100 cc

25 Appliquée en lotion de rinçage sur des cheveux naturels châtain clair, cette composition éclaircit légèrement la chevelure tout en lui apportant un reflet cendré.

EXEMPLE 53

On prépare la composition suivante :

- 30 - Diméthylamino-4' phénylazo-2 pyridine N-oxyde 1,0 g
- Butylcellosolve 8 g
- Propylèneglycol 8 g
- Polyéthoxyéther de nonylphénol vendu sous la dénomination "REMCOPAL 334" par la société GERLAND 22 g
- 35 - Polyéthoxyéther de nonylphénol vendu sous la dénomination "REMCOPAL 349" par la société GERLAND 22 g
- Ammoniaque à 22° Bé. 10 g
- Eau q.s.p. 100 g

On ajoute à 20 g de la solution ainsi préparée 20 g d'eau oxygénée à 20 volumes. On obtient ainsi un gel que l'on applique sur des cheveux

châtain pendant 30 minutes. Après lavage et séchage les cheveux présentent une nuance châtain clair rouge violacé.

EXEMPLE 54

On prépare la composition suivante :

- | | | |
|----|---|--------|
| 5 | - Diméthylamino-4' phénylazo-2 pyridine N-oxyde | 1,0 g |
| | - Butylcellosolve | 8 g |
| | - Propylèneglycol | 8 g |
| | - Polyéthoxyéther de nonylphénol vendu sous la dénomination | |
| | "REMCOPAL 334" par la société GERLAND | 22 g |
| 10 | - Polyéthoxyéther de nonylphénol vendu sous la dénomination | |
| | "REMCOPAL 349" par la société GERLAND | 22 g |
| | - Ammoniaque à 22° Bé..... | 10 g |
| | - Eau q.s.p..... | 100 cc |

- On ajoute 30 g d'eau à 30 g de la solution ainsi préparée. On obtient un gel que l'on applique sur des cheveux châtain foncé pendant 40 minutes. Après lavage et séchage, la chevelure présente des reflets rouges légèrement violacés.

EXEMPLE 55

On prépare la composition suivante :

- | | | |
|----|---|-------|
| 20 | - Colorant de l'exemple 1 | 1,0 g |
| | - Butylcellosolve | 8 g |
| | - Propylèneglycol | 8 g |
| | - Polyéthoxyéther de nonylphénol vendu sous la dénomination | |
| | "REMCOPAL 334" par la société GERLAND..... | 22 g |
| 25 | - Polyéthoxyéther de nonylphénol vendu sous la dénomination | |
| | "REMCOPAL 349" par la société GERLAND..... | 22 g |
| | - Ammoniaque à 22° Bé..... | 10 g |
| | - Eau q.s.p..... | 100 g |

- On ajoute à 20 g de la solution ainsi préparée 20 g d'eau oxygénée à 20 volumes. On obtient un gel que l'on applique sur des cheveux blond foncé. Après 30 minutes de pause les cheveux sont lavés. Après séchage, la chevelure est éclaircie et présente une teinte blond nacré.

EXEMPLE 56

On prépare la composition suivante :

- | | | |
|----|--|---------|
| 35 | - Diméthylamino-4' phénylazo-2 pyridine N-oxyde | 0,008 g |
| | - N-/(amino-4' méthoxy-2' diméthyl-3',5') phényl/ diméthyl-3,6 | |
| | benzoquinoneimine | 0,024 g |
| | - N-/(amino-4' diméthyl-3',5') phényl/ acétylamino-3 méthyl-6 | |
| | benzoquinoneimine | 0,032 g |
| 40 | - Copolymère acide crotonique-acétate de vinyle | 2,5 g |

- Alcool éthylique 50 cc
- Triéthanolamine q.s.p. pH 7
- Eau q.s.p. 100 cc

Appliquée en lotion de mise en plis sur des cheveux teints en blond,
5 cette composition confère à la chevelure une nuance blond irisé très esthétique.

EXEMPLE 57

On prépare la composition suivante :

- Méthosulfate de (diéthylamino-4' phényl) azo-2 méthoxy-1 pyridinium 0,016 g
- 10 - N-/(hydroxy-4') phényl/7 amino-3' méthyl-6' benzoquinoneimine 0,008 g
- Chlorhydrate de bleu de toluyène 0,008 g
- Polyvinylpyrrolidone 2,0 g
- Alcool éthylique 50 cc
- Triéthanolamine q.s.p. pH 7
- 15 - Eau q.s.p. 100 cc

Appliquée en lotion de mise en plis sur des cheveux teints en blond,
cette composition confère à la chevelure une nuance blond cendré particulièrement esthétique.

EXEMPLE 58

20 On prépare la composition suivante :

- Méthosulfate de (diméthylamino-4' phényl) azo-2 méthoxy-1 pyridinium 0,008 g
- Colorant de l'exemple 30 0,012 g
- Bromure de méthyl-4 β -hydroxyéthylamino-8 morpholino /2,3,-b/7
- 25 phénoxazonium 0,020 g
- Butylhydroxyanisole 0,1 g
- Copolymère acide crotonique-acétate de vinyle 2 g
- Benzylidèncamphre 0,2 g
- Triéthanolamine q.s.p. pH 7,5
- 30 - Alcool éthylique 50 cc
- Eau q.s.p. 100 cc

Appliquée en lotion de mise en plis sur des cheveux teints en blond foncé, cette composition leur confère une jolie nuance blond foncé cendré.

EXEMPLE 59

35 On prépare la composition suivante :

- Colorant de l'exemple 1 0,010 g
- N-méthylamino-1 δ -aminopropylamino-4 anthraquinone 0,020 g
- Copolymère vinylpyrrolidone-acétate de vinyle 2,0 g
- Alcool éthylique 50 cc
- 40 - Triéthanolamine q.s.p. pH 8
- Eau q.s.p. 100 cc

Appliquée en lotion de mise en plis sur des cheveux blancs, cette composition leur confère un reflet gris cendré très uniforme et très esthétique.

EXEMPLE 60

5 On prépare la composition suivante :

- Colorant de l'exemple 1 0,001 g
- Méthosulfate de diéthylamino-4' phényl) azo-2 méthoxy-1
pyridinium 0,008 g
- Chlorhydrate de bleu de toluyène 0,004 g
- 10 - N-[(hydroxy-4') phényl] amino-3 méthyl-6 benzoquinoneimine 0,004 g
- Alcool éthylique 50 cc
- Copolymère vinylpyrrolidone-acétate de vinyle 2,0 g
- Triéthanolamine q.s.p. pH 8
- Eau q.s.p. 100 cc

15 Appliquée en lotion de mise en plis sur des cheveux blond clair, cette composition leur confère une nuance blond clair cendré particulièrement esthétique.

EXEMPLE 61

On prépare la composition suivante :

- 20 - Méthosulfate de (diméthylamino-4' phényl) azo-2 méthoxy-1
pyridinium 0,020 g
- Nitroparaphénylènediamine 0,006 g
- Copolymère acide crotonique-acétate de vinyle 2,0 g
- Alcool éthylique 50 cc
- 25 - Triéthanolamine q.s.p. pH 7
- Eau q.s.p. 100 cc

Appliquée en lotion de mise en plis sur des cheveux naturels châtain foncé, cette composition leur confère des reflets violine particulièrement chatoyants.

EXEMPLE 62

30 On prépare la composition suivante :

- Copolymère vinylpyrrolidone-acétate de vinyle 1,8 g
- Colorant de l'exemple 15 0,020 g
- Alcool éthylique q.s.p. 50°
- 35 - Triéthanolamine q.s.p. pH 7
- Eau q.s.p. 100 cc

Appliquée en lotion de mise en plis sur des cheveux blonds, cette composition leur confère une nuance blond cendré très lumineuse et particulièrement esthétique.

EXEMPLE 63

On prépare la composition suivante :

- Copolymère vinylpyrrolidone-acétate de vinyle 0,50 g
- Hydroxyéthylcellulose vendue sous la dénomination
- 5 " Natrosol 250 L" par la société Hercules POWDER 0,5 g
- Colorant de l'exemple 3 0,020 g
- Ethylcellosolve 10 cc
- Monoéthanolamine q.s.p. pH 9,5
- Eau q.s.p. 100 cc

10 Appliquée en lotion de rinçage sur des cheveux fortement décolorés, cette composition confère à la chevelure une nuance doré nacré particulièrement esthétique.

EXEMPLE 64

On prépare la composition suivante :

- 15 - Copolymère vinylpyrrolidone-acétate de vinyle 0,50 g
- Hydroxyéthylcellulose vendue sous la dénomination
- "Natrosol 250 L" par la société Hercules Powder 0,50 g
- Colorant de l'exemple 13 0,010 g
- Butylcellosolve 10 cc
- 20 - Monoéthanolamine q.s.p. pH 9
- Eau q.s.p. 100 cc

Appliquée en lotion de rinçage sur des cheveux fortement décolorés, cette composition confère à la chevelure une nuance blond très clair légèrement nacré.

25

EXEMPLE 65

On prépare la composition suivante :

- Copolymère acide crotonique-acétate de vinyle 2,0 g
- Alcool éthylique q.s.p. 50°
- Triéthanolamine q.s.p. pH 9
- 30 - Colorant de l'exemple 19 0,050 g
- (amino-4' naphtalène) azo-1':2 pyridine N-oxyde 0,040 g
- Colorant de l'exemple 15 0,080 g
- Eau q.s.p. 100 cc

35 Appliquée en lotion de mise en plis sur des cheveux teints en châtain, cette composition confère à la chevelure une nuance châtain violacé particulièrement esthétique.

EXEMPLE 66

On prépare la composition suivante :

- Hydroxyéthylcellulose vendue sous la dénomination "Natrosol 250 L"
- 40 par la société Hercules Powder 0,8 g

- Ethylcellosolve 10 cc
- Colorant de l'exemple 16 0,020 g
- Colorant de l'exemple 25 0,005 g
- Monoéthanolamine q.s.p. pH 8,5
- 5 - Eau q.s.p. 100 cc

Appliquée en lotion de rinçage sur des cheveux teints en châtain clair cuivré, cette composition confère à la chevelure une nuance châtain clair acajou cuivré particulièrement lumineuse.

EXEMPLE 67

- 10 On prépare la composition suivante :

- Copolymère acétate de vinyle-acide crotonique 2,0 g
- Alcool éthylique 50 cc
- Benzylidèncamphre 0,2 g
- Triéthanolamine q.s.p. pH 7
- 15 - Colorant de l'exemple 8 0,010 g
- Colorant de l'exemple 22 0,005 g
- Eau q.s.p. 100 cc

Appliquée en lotion de mise en plis sur des cheveux teints en blond, cette composition confère à la chevelure un reflet nacré très esthétique.

- 20 EXEMPLE 68

On prépare la composition suivante :

- Copolymère vinylpyrrolidone-acétate de vinyle 2,0 g
- Colorant de l'exemple 20 0,016 g
- Colorant de l'exemple 21 0,016 g
- 25 - Alcool éthylique q.s.p. 50°
- Triéthanolamine q.s.p. pH 7
- Eau q.s.p. 100 cc

Appliquée en lotion de mise en plis sur des cheveux blond clair, cette composition confère à la chevelure un reflet nacré doré particulièrement esthétique.

- 30 EXEMPLE 69

On prépare la composition suivante :

- Copolymère vinylpyrrolidone-acétate de vinyle 2,0 g
- Colorant de l'exemple 18 0,060 g
- 35 - Colorant de l'exemple 17 0,100 g
- Alcool éthylique q.s.p. 50°
- Triéthanolamine q.s.p. pH 9
- Eau q.s.p. 100 cc

40 Appliquée en lotion de mise en plis sur des cheveux teints en châtain, cette composition leur confère un reflet nacré très lumineux et très esthétique.

EXEMPLE 70

On prépare la composition suivante :

- Copolymère acétate de vinyle-acide crotonique 2,0 g
- Colorant B de l'exemple 14 0,025 g
- 5 - Alcool éthylique 50 cc
- Triéthanolamine q.s.p. pH 9,5
- Eau q.s.p. 100 cc

Appliquée en lotion de mise en plis sur des cheveux teints en blond, cette composition confère à la chevelure un reflet nacré très esthétique.

10

EXEMPLE 71

On prépare la composition suivante :

- Copolymère acétate de vinyle-acide crotonique 2,5 g
- Alcool éthylique 50 cc
- Eau oxygénée à 200 volumes 5 cc
- 15 - Acide orthophosphorique q.s.p. pH 3
- Colorant de l'exemple 4 0,040 g
- Colorant A de l'exemple 14 0,040 g
- Eau q.s.p. 100 cc

Appliquée en lotion de mise en plis sur des cheveux châtain foncé, cette composition éclaircit la chevelure et lui confère une nuance châtain acajou cuivré particulièrement lumineuse.

20

EXEMPLE 72

On prépare la composition suivante :

- Copolymère vinylpyrrolidone-acétate de vinyle 2,0 g
- 25 - Eau oxygénée à 200 volumes 5 cc
- Acide orthophosphorique q.s.p. pH 3
- Colorant de l'exemple 27 0,040 g
- Eau q.s.p. 100 cc

Appliquée en lotion de mise en plis sur des cheveux naturels châtain, cette composition éclaircit la chevelure, tout en lui conférant des reflets nacrés particulièrement lumineux.

30

EXEMPLE 73

On prépare la composition suivante :

- Copolymère acétate de vinyle-acide crotonique 2,0 g
- 35 - Alcool éthylique 50 cc
- Triéthanolamine q.s.p. pH 9,5
- Colorant de l'exemple 9 0,030 g
- Colorant de l'exemple 23 0,020 g
- Eau q.s.p. 100 cc

Appliquée en lotion de mise en plis sur des cheveux teints en blond,

40

cette composition confère à la chevelure une nuance blond nacré particulièrement lumineuse.

EXEMPLE 74

On prépare la composition suivante :

- | | | |
|----|---|---------|
| 5 | - Copolymère vinylpyrrolidone-acétate de vinyle | 2,5 g |
| | - Alcool éthylique | 50 cc |
| | - Triéthanolamine q.s.p. pH 9,5 | |
| | - Colorant de l'exemple 26 | 0,030 g |
| | - Colorant de l'exemple 18 | 0,030 g |
| 10 | - Eau q.s.p. | 100 cc |

Appliquée en lotion de mise en plis sur des cheveux teints en châtain clair, cette composition confère à la chevelure une nuance châtain acajou cuivré très lumineuse.

EXEMPLE 75

15 On prépare la composition suivante :

- | | | |
|----|---|---------|
| | - Copolymère vinylpyrrolidone-acétate de vinyle | 2,0 g |
| | - Alcool éthylique | 90 cc |
| | - Benzylidèncamphre | 0,2 g |
| | - Triéthanolamine q.s.p. pH 9 | |
| 20 | - Colorant de l'exemple 28 | 0,010 g |
| | - Eau q.s.p. | 100 cc |

Appliquée en lotion de mise en plis sur des cheveux fortement décolorés, cette composition confère à la chevelure une jolie nuance blond clair nacré.

25 EXEMPLE 76

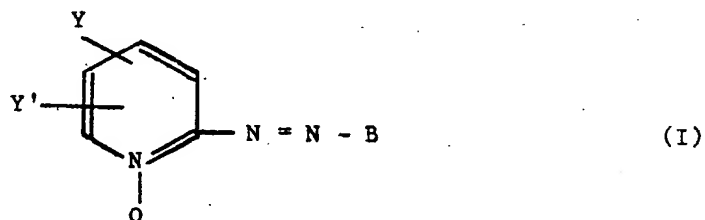
On prépare la composition suivante :

- | | | |
|----|---|---------|
| | - Copolymère acétate de vinyle-acide crotonique | 2,0 g |
| | - Alcool éthylique | 50 cc |
| | - Triéthanolamine q.s.p. pH 7 | |
| 30 | - Colorant de l'exemple 17 | 0,080 g |
| | - N-(amino-4' méthoxy-2' diméthyl-3',5') phényl diméthyl-2,5
benzoquinoneimine | 0,040 g |
| | - Eau q.s.p. | 100 cc |

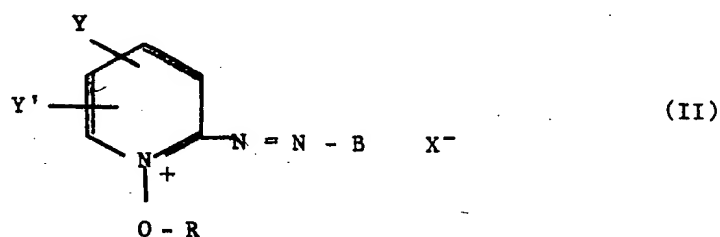
Appliquée en lotion de mise en plis sur des cheveux naturels châtain cette composition confère à la chevelure une nuance châtain acajou violacé particulièrement esthétique.

REVENDICATIONS

1. Composition tinctoriale pour cheveux humains, caractérisée par le fait qu'elle renferme en solution aqueuse ou hydroalcoolique, de pH compris entre 3 et 9,5, 0,001 à 1% en poids d'un ou plusieurs composés de formule générale :



ou d'un ou plusieurs dérivés O-alcoylés de ces composés, de formule générale :



formules dans lesquelles Y et Y' représentent chacun un atome d'hydrogène ou d'halogène, un reste alcoyle ou alcoxy inférieur ou un groupe nitro ou carboxyle,

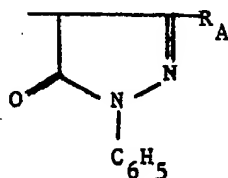
R représente un reste alcoyle inférieur,

X⁻ représente un anion,

B représente :

soit un reste phényle substitué en position ortho- et/ou para par rapport à l'atome d'azote du groupe diazofque par un reste hydroxyle et/ou un reste amino primaire, secondaire ou tertiaire, et pouvant comporter en outre un ou plusieurs substituants choisis dans le groupe que constituent les restes alcoyles et alcoxy inférieurs, les atomes d'halogène, les groupes amino primaires, secondaires ou tertiaires et les restes acétamido, nitro et hydroxy, ce reste phényle pouvant par ailleurs être condensé avec un noyau benzénique ou hétérocyclique,

soit un reste de formule



dans laquelle R_A désigne un reste méthyle ou éthyle,
soit encore un reste de formule :



5 dans laquelle R_B désigne un reste alcoyle inférieur ou un reste phényle.

2. - Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait qu'elle renferme d'autres colorants directs.

3. - Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait qu'elle renferme des colorants azofques, des colorants anthraquinoniques, des colorants nitrés de la série benzénique, des indoanilines,
10 des indophénols ou des indamines.

4. - Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait qu'elle renferme de 5 à 70 % en poids d'un alcool aliphatique inférieur comportant de 1 à 4 atomes de carbone.

15 5. - Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que l'alcool est l'éthanol ou l'isopropanol.

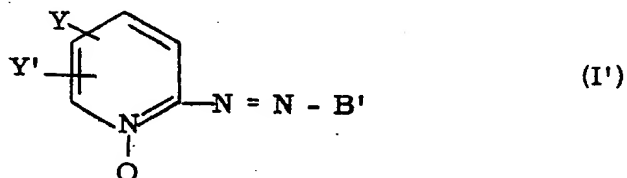
6. - Composition selon l'une quelconque des revendications 4 et 5, constituant une lotion capillaire de mise en plis, caractérisée par le fait qu'elle renferme une résine cosmétique dans la proportion de
20 1 à 3 % en poids, et de 20 à 70% en poids d'alcool.

7. - Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que la résine cosmétique qu'elle renferme est la polyvinylpyrrolidone, un copolymère acide crotonique-acétate de vinyle, vinylpyrrolidone-acétate de vinyle ou anhydride maléique-éther butyl vinylique.

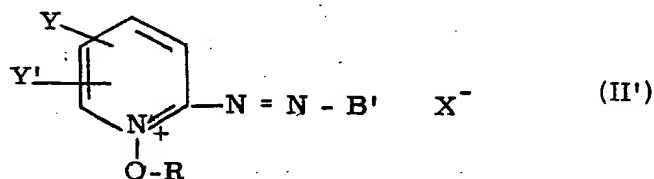
25 8. - Procédé de teinture des cheveux humains, caractérisé par le fait que l'on applique sur les cheveux une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 5, qu'on laisse la composition en contact avec les cheveux pendant un temps compris entre 3 et 40 minutes, à la suite de quoi on rince les cheveux et éventuellement on
30 les lave et on les sèche.

9. - Procédé de traitement des cheveux humains, caractérisé par le fait qu'on applique sur les cheveux préalablement lavés et rincés une lotion de mise en plis telle que définie dans l'une quelconque des revendications 6 et 7, à la suite de quoi on enroule les cheveux et on les sèche.

10. - Nouveaux composés de formule générale :



et dérivés O-alcoylés de ces composés, de formule générale :

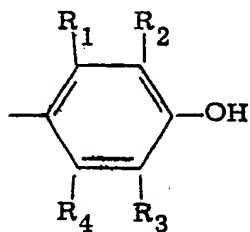


10 formules dans lesquelles Y et Y' représentent chacun un atome d'hydrogène ou d'halogène, un reste alcoyle inférieur ou alcoxy inférieur ou un groupe nitro ou carboxyle,

R représente un reste alcoyle inférieur,

X⁻ représente un anion,

15 B' représente un reste de formule



dans laquelle R₁, R₂ et R₃ représentent chacun un atome d'hydrogène ou un reste alcoyle inférieur,

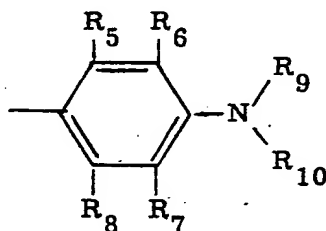
R₄ représente un atome d'hydrogène, un reste alcoyle inférieur ou un groupe -NR'R'' dans lequel R' est un atome d'hydrogène ou un reste

alcoyle inférieur et R'' un atome d'hydrogène, un reste alcoyle inférieur éventuellement substitué par un reste amine ou amide ou un groupe
 $\begin{array}{c} \text{-C-R'''} \\ | \\ \text{X} \end{array}$ où X désigne un atome d'oxygène ou de soufre et R''' un reste

amide ou alcoyle inférieur, l'un au moins des radicaux R₁ à R₄ étant
 5 autre qu'un atome d'hydrogène, ou bien R₄ et R₃ forment, ensemble avec le cycle benzénique auquel ils sont attachés, un noyau naphthalénique éventuellement substitué et susceptible de renfermer un ou plusieurs hétéroatomes ;

ou un reste de formule :

10



dans laquelle R₅ et R₇ représentent chacun un atome d'hydrogène ou un reste alcoyle inférieur,

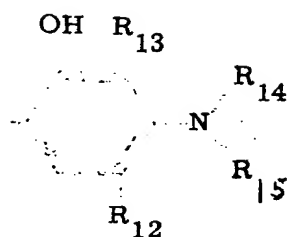
R₆ représente un atome d'hydrogène, un reste alcoyle inférieur ou alcoxy inférieur,

15 R₈ représente ^{un atome d'hydrogène} un groupe nitro ou un groupe -NR'R'' dans lequel R' et R'' ont les significations indiquées ci-dessus, ou bien R₇ et R₈ forment, ensemble avec le cycle benzénique auquel ils sont attachés, un noyau naphthalénique éventuellement substitué et susceptible de renfermer un ou plusieurs hétéroatomes,

20 R₉ représente un atome d'hydrogène ou un reste alcoyle inférieur éventuellement substitué,

R₁₀ représente un atome d'hydrogène, un reste alcoyle inférieur ou un reste phényle éventuellement substitué;

ou un reste de formule :



dans laquelle R₁₂ et R₁₃ représentent chacun un atome d'hydrogène ou un reste alcoyle inférieur,

- 5 R₁₄ et R₁₅ représentent chacun un reste alcoyle inférieur éventuellement substitué ou bien R₁₄ et R₁₃, ensemble avec les atomes d'azote et de carbone auxquels ils sont attachés, forment un hétérocycle saturé ou non, susceptible de renfermer un autre hétéroatome, auquel cas R₁₂ est un atome d'hydrogène et R₁₅ un atome d'hydrogène ou un reste alcoyle inférieur; ou bien R₁₅ et R₁₂, ensemble avec les atomes d'azote et de carbone auxquels ils sont attachés, forment un hétérocycle, saturé ou non,
- 10 susceptible de renfermer un autre hétéroatome, auquel cas R₁₃ est un atome d'hydrogène et R₁₄ un atome d'hydrogène, un reste alcoyle inférieur ou un reste acyle.

